

Docket No. 217954US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takaharu KAWAHARA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER RESIN

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2001-011051

MONTH/DAY/YEAR

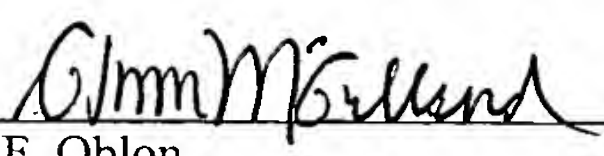
January 19, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1011 U.S. PTO
10/035123
01/04/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-011051

出 願 人

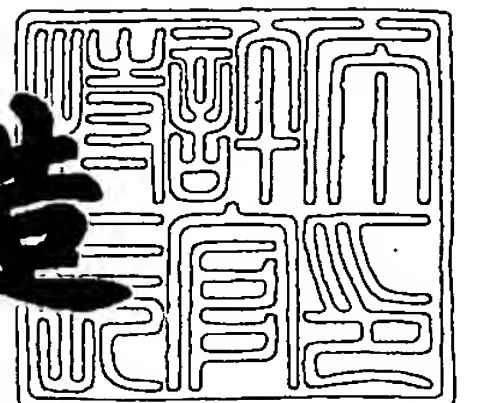
Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3092611

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00780AP00

【提出日】 平成13年 1月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F216/06

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

 【氏名】 川原 孝春

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

 【氏名】 坪井 俊雄

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

 【氏名】 大原 行博

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 日笠 正雄

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 河合 宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

 【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンービニルアルコール共重合体 1 0 0 重量部に対し、沸点が 1 0 0 ℃以下のアルコールを 5 0 重量部以上含有するエチレンービニルアルコール共重合体溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、エチレンービニルアルコール共重合体 1 0 0 重量部に対し、前記アルコールを 0 ～ 1 0 重量部、水を 1 0 ～ 1 0 0 0 重量部含有するエチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を前記装置から導出する工程（工程 1）；および

前記エチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を押出機に供給し、熔融混練した後、前記共重合体を押出機から吐出する工程（工程 2）；
を有することを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 2】 前記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量が 3 ～ 7 0 モル%、ケン化度が 8 0 モル%以上である請求項 1 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 3】 前記アルコールがメタノールである請求項 1 または 2 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 4】 工程 1 において、前記エチレンービニルアルコール共重合体溶液を容器に導入し、前記容器内で水蒸気と接触させて前記アルコールを水蒸気とともに導出し、エチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を前記容器から導出する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 5】 前記エチレンービニルアルコール共重合体溶液を塔型容器内に連続的に導入し、容器内で水蒸気と接触させる請求項 4 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 6】 前記エチレンービニルアルコール共重合体溶液を塔上部から導入し、水蒸気を塔下部から導入し、前記エチレンービニルアルコール共重合体

溶液と水蒸気とを向流接触させた後、前記エチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を塔下部から導出し、前記アルコールを水蒸気とともに塔上部から導出する請求項 5 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 7】 工程 2 において、前記押出機内の樹脂の溶融温度が 7 0 ～ 1 7 0 ℃である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 8】 工程 2 において、前記押出機から吐出した直後の樹脂の含水率が 5 ～ 4 0 重量%である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 9】 工程 2 において、前記押出機に不足水を供給するか、または押出機から過剰水を除去することによって、押出機内の樹脂の含水率を調整する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 0】 工程 2 において、前記押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を配合して溶融混練する請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 1】 前記添加剤を水溶液で配合する請求項 1 0 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 2】 工程 2 において、前記押出機に洗浄液を注入し、前記洗浄液の注入部より下流の少なくとも 1 箇所から洗浄液を排出してケン化触媒残渣を除去する請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 3】 工程 1 において前記装置から導出された前記エチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を切断して得られたペレットを、工程 2 の前記押出機に供給する、請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 4】 切断して得られた前記ペレットを洗浄液に浸漬し、ケン化触媒残渣を除去してから工程 2 の前記押出機に供給する、請求項 1 3 記載のエチ

レンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 5】 塔式容器内で連続的に洗浄する請求項 1 4 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 6】 切断して得られた前記ペレットを、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を含有する水溶液に浸漬し、ペレットに前記添加剤を添加してから工程 2 の前記押出機に供給する、請求項 1 3 ～ 1 5 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 7】 工程 1 において前記装置から導出された熔融状態の前記エチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を、切断することなく工程 2 の前記押出機に供給する、請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 8】 前記エチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を切断することなく工程 2 の前記押出機に供給した後、押出機に洗浄液を注入し、前記洗浄液の注入部より下流の少なくとも 1 箇所から洗浄液を排出してケン化触媒残渣を除去する請求項 1 7 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 1 9】 請求項 1 ～ 1 8 のいずれかに記載の方法によって得られたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂を、工程 2 の前記押出機から吐出した後、切断するエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレットの製造方法。

【請求項 2 0】 切断した後、水分率が 1 重量%以下になるまで乾燥する請求項 1 9 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」ともいう。）樹脂の製造方法および該製造方法によって得られた EVOH 樹脂を切断するペレットの製造方法に関する。

さらに詳しくは、アルコールを含有するEVOH溶液を装置に導入し、装置内で水と接触させてアルコールを水とともに導出してEVOH含水組成物を前記装置から導出する工程と、得られたEVOH含水組成物を押出機に供給し、溶融混練した後押出機から吐出する工程とを有するEVOH樹脂の製造方法、および該製造方法によって得られたEVOH樹脂を切断するペレットの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

EVOHは、酸素遮断性、保香性、耐油性、非帯電性、機械強度などに優れた有用な高分子材料であり、フィルム、シート、容器などに成形されて広く用いられている。EVOHの製造方法としては、エチレンと酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステルとを共重合して得られるエチレン-ビニルエステル共重合体を、ケン化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中でケン化する方法が一般的である。

【 0 0 0 3 】

ケン化して得られたEVOHのアルコール溶液の後処理方法としては、特公昭47-38634号公報に、EVOHのメタノール溶液を必要に応じて濃縮してから、EVOHが析出しない程度の量の水を添加し、EVOHを15～45重量%含有するEVOHのメタノール/水混合溶液を製造し、これを50℃以下の水または前記混合溶液よりもメタノール濃度の低いメタノール/水混合溶液中に押出して、ストランド状に析出させてから切断するEVOHペレットの製造方法が開示されており、この際の凝固浴のメタノール/水混合溶液はメタノールを10～50重量%含有することが好ましいとされている。こうして得られるペレットは多孔質であり、ケン化触媒残渣を水洗除去しやすく、その後の洗浄乾燥工程でも取り扱いが容易である旨が記載されている。

【 0 0 0 4 】

ケン化後のEVOHのメタノール溶液に水を添加する方法としては、例えば特開平11-90927号公報の実施例1に、樹脂分濃度が30重量%であるEVOHのメタノール溶液に、含水率62.5重量%のメタノール水溶液を、100

～110℃、圧力3 kg/cm²Gの共沸条件下で供給して、樹脂分濃度が40重量%になるまでメタノールを留出させて、完全透明なメタノール/水均一溶液を得る方法が記載されている。

【0005】

しかしながら、前記のようにメタノールを大量に含有するEVOH溶液を凝固浴で析出させる方法によりEVOHペレットを製造すると、析出作業時にアルコールが揮散することがあった。アルコールの揮散は、作業環境を悪化させて作業員の健康を損ねるのみならず、周辺環境へも悪影響を及ぼすものであり、改善が求められていた。

【0006】

また、EVOHのうちでも、エチレン含有量が20モル%未満のEVOHやケン化度95%未満のEVOHの製造において上記方法を採用した場合、凝固液中での凝固速度が遅いためにストランドが析出しにくく、そのためカットミスや微粉の混入が発生し、安定して生産することが困難であった。また、エチレン含有量が20モル%以上でかつケン化度が95%以上のEVOHであっても、生産効率を向上させるために高速で、またはノズル数を増加してストランドの析出を行った場合には、凝固が不十分となったり、またはハンドリングが難しくなったりしてカットミスが多発し、安定生産することが困難であった。

【0007】

さらに、従来の方法で得られたペレットは、アルコールおよびケン化触媒残渣であるアルカリ金属塩を含んでいるため、これらを除くための洗浄工程が必要である。洗浄速度を上げるためには、洗浄液の温度を上げることが効果的であるが、あまり温度を上げるとペレット中にアルコールが含まれているため、ペレット同士が融着し、十分に洗浄速度を上げられないという問題があった。

【0008】

一方、EVOHペレットを各種の成形品に成形する方法は様々であるが、押出成形または射出成形のように、通常押出機を用いて熔融成形されることが多い。この際、原料のEVOH樹脂ペレットを押出機のホッパーなどに投入することから成形加工が開始される。しかしながら、通常EVOH樹脂の成形加工時には、

溶融温度を200℃以上としなければならないので、添加剤を含まないEVOHは溶融成形時に劣化しやすく、製品にフィッシュアイやブツが生じて品質を低下させる原因となることがあった。

【0009】

この問題を解決するために、EVOHに酸性物質および／または金属塩などの微量成分を添加する方法が知られており、その一例として、上記に示すようなロングラン性およびゲル・ブツに代表される外観不良を抑制するために、周期律表第2族の金属塩を金属換算で0.0005～0.05重量%、 pK_a 3.5以上で沸点が180℃以上の酸を0.002～0.2重量%および pK_a 3.5以上で沸点が120℃以下の酸を0.01～0.2重量%含有させ、かつ特定の流動特性を示すEVOH組成物が開示されている（特開昭64-66262号公報）。

【0010】

上記に示すような微量成分を添加したEVOHペレットを得る方法としては、（1）EVOHペレットに微量成分の水溶液をスプレーし、ヘンシェルミキサーで混合後乾燥する方法（特開昭55-12108号公報）、（2）EVOHペレットに粉末状の微量成分を混合し、スーパーミキサーでドライブレンドする方法（特開昭57-34148号公報）、（3）EVOHペレットを、微量成分を含有する水溶液に浸漬し脱液後乾燥する方法（特開昭64-66262号公報）、（4）EVOHペレットの含水率を20～80重量%に調整した後、ホウ素化合物、酢酸塩およびリン酸化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の水溶液と接触させる方法（WO99/05213号公報）などが知られている。

【0011】

しかしながら、前記（1）または（2）の添加方法では、EVOHペレットにおける微量成分の均一性が不十分であり、添加量の制御も困難であるために、安定した品質の製品を得ることが困難である。一方、前記（3）または（4）の方法は、溶液濃度を調節することによりEVOHペレットに含有される微量成分の量を制御しやすいメリットがある。しかし、これらの方法で処理されたEVOH

ペレットは、溶融押出によって成形する際に押出機のモータートルクおよびトルク変動が大きくなるため、通常、押出時にはEVOH樹脂に滑剤を添加する必要があった。滑剤はまた、EVOH樹脂ペレットを押出機へフィードする際のブロッキング防止の目的で添加する場合もあるが、いずれにしてもかかる滑剤の添加は、食品包装用途などに好適に用いられるEVOH樹脂にとって、衛生上の観点から必ずしも好ましくないため、滑剤の低減または排除が望まれていた。

【 0 0 1 2 】

また、エチレン含有量が20モル%未満のEVOHやケン化度95%未満のEVOHは、前記したようにペレットを安定して生産することが困難であり、場合によってはクラム状物として得られる。エチレン含有量が20モル%以上でかつケン化度が95%以上のEVOHであっても、生産効率を向上させるために高速で、またはノズル数を増加してストランドの析出を行った場合には、やはりクラム状EVOHが得られることがある。しかしながら、前記(3)または(4)の方法でクラム状EVOHを処理すると、微量成分を均質に混ぜ合わせることは困難であり、安定した品質の製品を得ることができない。

【 0 0 1 3 】

さらに、製造プロセスの観点から見た場合、従来のEVOHペレットを酸性物質および／または金属塩を含有する処理液に浸漬する処理方法の場合、前記ペレットを浸漬処理するための処理浴や処理塔が必要である。また、かかる処理浴または処理塔で用いられた処理液は、EVOHの処理後には酸性物質および／または金属塩が消費されているため、使い捨てにするか、または回収して再使用する場合は適切な量の酸性物質および／または金属塩を再添加する必要がある。しかしながら、使用後の処理液をそのまま廃棄することは環境への影響の観点から好ましくないため、排水処理設備が必要となる。一方、処理液を回収して再使用する場合は、安定した品質の製品を供給するために、酸性物質および／または金属塩を再添加する設備と処理液中のオリゴマーなどに代表される不純物を除去する設備が必要となる。すなわち、従来の方法は、大きな処理設備と長い処理時間が必要であり、製造コストが高くなるという問題があった。

【 0 0 1 4 】

含水状態でEVOHを溶融押出しする方法としては特定のエネルギーで溶融押出成形する方法（特開平11-58500号公報）、特定のシリンダー温度のコントロールにより溶融押出成形する方法（特開平11-58501号公報）が提案されている。しかしながら、これらの文献には、溶融押出中に水分の含有量を調節することは記載されていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

すなわち、本発明の目的は、作業環境、周辺環境を悪化させることなく、効率的にアルコールを除去することができるEVOH樹脂の製造方法を提供することにある。また、そのEVOH樹脂から得られる、安定生産可能で、洗浄速度が速いEVOH樹脂ペレットの製造方法を提供することにもある。

こうして得られたEVOH樹脂ペレットは、押出機への噛み込み性、押出安定性、熱安定性（ロングラン性）が良好である。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ね、アルコールを含有するEVOH溶液を水と接触させて前記アルコールを水とともに導出するEVOH含水組成物製造工程、および前記EVOH含水組成物を押出機に供給し、溶融混練する工程を有するEVOH樹脂の製造方法を提供することによって、上記発明の課題が解決されることを見出した。

【0017】

すなわち本発明は、EVOH100重量部に対し、沸点が100℃以下のアルコールを50重量部以上含有するEVOH溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、EVOH100重量部に対し、前記アルコールを0～10重量部、水を10～1000重量部含有するEVOH含水組成物を前記装置から導出する工程（工程1）；および

前記EVOH含水組成物を押出機に供給し、溶融混練した後、前記共重合体を押出機から吐出する工程（工程2）；

を有することを特徴とするEVOH樹脂の製造方法である。

【 0 0 1 8 】

前記製造方法において、使用される E V O H のエチレン含有量が 3 ～ 7 0 モル %、ケン化度が 8 0 モル % 以上であることが好適である。また、使用されるアルコールがメタノールであることが好適である。

【 0 0 1 9 】

前記製造方法の工程 1 において、前記 E V O H 溶液を容器に導入し、前記容器内で水蒸気と接触させて前記アルコールを水蒸気とともに導出し、E V O H 含水組成物を前記容器から導出することが好適である。その際、E V O H 溶液を塔型容器内に連続的に導入し、容器内で水蒸気と接触させることが好適である。特に好適な実施態様としては、前記 E V O H 溶液を塔上部から導入し、水蒸気を塔下部から導入し、前記 E V O H 溶液と水蒸気とを向流接触させた後、前記 E V O H 含水組成物を塔下部から導出し、前記アルコールを水蒸気とともに塔上部から導出する方法が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

また、前記製造方法の工程 2 において、前記押出機内の樹脂の溶融温度が 7 0 ～ 1 7 0 ℃ であることが好適である。また、前記押出機から吐出した直後の樹脂の含水率が 5 ～ 4 0 重量 % であることが好適である。さらに、前記押出機に不足水を供給するか、または押出機から過剰水を除去することによって、押出機内の樹脂の含水率を調整することが好適である。そしてさらに、工程 2 において、前記押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を配合して溶融混練することが好適である。その際、前記添加剤を水溶液で配合することがより好適である。また、前記押出機に洗浄液を注入し、前記洗浄液の注入部より下流の少なくとも 1 箇所から洗浄液を排出してケン化触媒残渣を除去することが好適である。

【 0 0 2 1 】

本発明の製造方法の好適な実施態様としては、工程 1 において前記装置から導出された前記 E V O H 含水組成物を切断して得られたペレットを、工程 2 の前記押出機に供給する方法が挙げられる。その際、切断して得られた前記ペレットを

洗浄液に浸漬し、ケン化触媒残渣を除去してから工程 2 の前記押出機に供給することが好適である。さらにその際、塔式容器内で連続的に洗浄することが特に好適である。また、切断して得られた前記ペレットを、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を含有する水溶液に浸漬し、ペレットに前記添加剤を添加してから工程 2 の前記押出機に供給することが好適である。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の製造方法の別の好適な実施態様としては、工程 1 において前記装置から導出された熔融状態の前記 EVOH 含水組成物を、切断することなく工程 2 の前記押出機に供給する方法が挙げられる。その際、前記 EVOH 含水組成物を切断することなく工程 2 の前記押出機に供給した後、押出機に洗浄液を注入し、前記洗浄液の注入部より下流の少なくとも 1 箇所から洗浄液を排出してケン化触媒残渣を除去することが好適である。

【 0 0 2 3 】

本発明は、上記したいずれかの方法によって得られた EVOH 樹脂を、工程 2 の前記押出機から吐出した後に切断する EVOH 樹脂ペレットの製造方法をも包含する。このとき、切断した後、水分率が 1 重量%以下になるまで乾燥することが好適である。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

本発明は、アルコールを含有する EVOH 溶液を装置に導入し、装置内で水と接触させてアルコールを水とともに導出して EVOH 含水組成物を前記装置から導出する工程（工程 1）、および得られた EVOH 含水組成物を押出機に供給し、熔融混練した後押出機から吐出する工程（工程 2）を有する EVOH 樹脂の製造方法に関する。ここで、EVOH 樹脂とは、重合・ケン化して得られる EVOH に洗浄、含水率調整、添加剤の添加などの種々の処理を施して最終的に得られる EVOH 樹脂組成物を表わす。また、本発明の工程 2 における押出機内の EVOH 樹脂組成物および押出機吐出直後の EVOH 樹脂組成物も EVOH 樹脂と称することがある。従って、EVOH 樹脂は水、各種添加剤、不純物などを含むこ

とがある。

【 0 0 2 5 】

本発明に用いられる E V O H は、通常、エチレンービニルエステル共重合体をケン化して得られる。エチレン含有量は通常 3 ～ 7 0 モル % であり、ガスバリア性と溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、好適には 1 0 ～ 6 0 モル %、さらに好適には 2 0 ～ 5 5 モル %、最適には 2 5 ～ 5 5 モル % である。さらに、ビニルエステル成分のケン化度は通常 8 0 モル % 以上であり、ガスバリア性に優れた成形物を得るという観点からは、好ましくは 9 5 モル % 以上、特に好ましくは 9 9 モル % 以上である。

【 0 0 2 6 】

一方、エチレン含有量 3 ～ 2 0 モル % の E V O H は、水溶性が付与された E V O H として好適に用いられ、かかる E V O H 水溶液はバリア性、塗膜成形性に優れ、優れたコート材料として用いられる。

【 0 0 2 7 】

また、ケン化度 8 0 ～ 9 5 モル % の E V O H は、成形加工性を改善するために用いられる場合がある。かかる E V O H は単独で用いることも可能であるが、ケン化度が 9 9 モル % を超える E V O H とブレンドして用いる実施態様も好適である。

【 0 0 2 8 】

しかし、製造プロセスの観点から見た場合、上記のエチレン含有量が 3 ～ 2 0 モル % の E V O H およびケン化度が 8 0 ～ 9 5 モル % の E V O H は、何れもその E V O H のメタノール溶液を凝固浴にストランド状に押出して析出させることが困難であった。このような E V O H に対しても、容易に凝固させることが可能となり、安定にペレットの生産ができるようになった観点からも、本発明の意義は大きい。

【 0 0 2 9 】

E V O H のエチレン含有量が 3 モル % 未満では一般に溶融成形性が悪く、耐水性、耐熱水性、高湿度下でのガスバリア性が低下するおそれがある。一方、7 0 モル % を超える場合は、バリア性や印刷適性などが不足する場合が多い。また、

ケン化度が 8 0 モル % 未満では、バリア性、耐着色性、耐湿性が不満足なものとなることが多い。

【 0 0 3 0 】

以下に E V O H の製造方法を具体的に説明する。エチレンとビニルエステルとの共重合は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合のいずれであってもよい。また連続式、回分式のいずれであってもよい。回分式の溶液重合における重合条件の一例を以下に示す。

【 0 0 3 1 】

溶媒；沸点が 1 0 0 °C 以下のアルコール類を用いる。エチレン-ビニルエステル共重合体および E V O H の溶解性の点や、取り扱い性の点からアルコールが採用される。その沸点が 1 0 0 °C 以下であることが必要なのは、アルコールを水に置き換える際に、水よりも沸点が低いアルコールの方が効率的に置き換えられるからである。沸点は好適には 8 0 °C 以下であり、より好適には 7 0 °C 以下である。

沸点が 1 0 0 °C 以下のアルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコールなどが例示されるが、特にメチルアルコールが好ましい。

【 0 0 3 2 】

触媒；2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス-(2-シクロプロピルプロピオニトリル) などのアゾニトリル系開始剤およびイソブチリルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカノエイト、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物系開始剤などを用いることができる。

【 0 0 3 3 】

ビニルエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステルが使用できるが、酢酸ビニルが好適である。また、E V O

Hは共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【0034】

重合条件は以下の通りである。

- (1) 温度；20～90℃、好ましくは40℃～70℃。
- (2) 時間；2～15時間、好ましくは3～11時間。
- (3) 重合率；仕込みビニルエステルに対して10～90%、好ましくは30～80%。
- (4) 重合後の溶液中の樹脂分；5～85%、好ましくは20～70%。
- (5) 共重合体中のエチレン含有量；3～70モル%。好適には10～60モル%、さらに好適には20～55モル%、最適には25～55モル%。

【0035】

なお、エチレンとビニルエステル以外にこれらと共重合し得る単量体、例えば、プロピレン、イソブチレン、α-オクテン、α-ドデセンなどのα-オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和酸、その無水物、塩、モノまたはジアルキルエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸などのオレフィンスルホン酸またはその塩；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどを少量共存させて重合することも可能である。

【0036】

所定の時間重合し、所定の重合率に達した後、必要に応じて重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去した後、未反応ビニルエステルを追い出す。未反応ビニルエステルを追い出す方法としては、例えば、ラシヒリングを充填

した塔の上部からエチレンを除去した重合溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部より有機溶剤、好適には沸点 1 0 0 ℃ 以下のアルコール、最適にはメタノールの蒸気を吹き込み、塔頂部より該有機溶剤と未反応ビニルエステルの混合蒸気を留出させ、塔底部より未反応ビニルエステルを除去した共重合体溶液を取り出す方法などが採用される。

【 0 0 3 7 】

未反応ビニルエステルを除去した前記共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、該共重合体中のビニルエステル成分をケン化する。ケン化方法は連続式、回分式いずれも可能である。アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコールなどが用いられる。例えば、回分式の場合のケン化条件は次の通りである。

- (1) 溶液中のエチレンービニルエステル共重合体の濃度； 1 0 ～ 5 0 %
- (2) 反応温度； 3 0 ～ 6 5 ℃
- (3) 触媒使用量； 0 . 0 2 ～ 1 . 0 当量（ビニルエステル成分当り）
- (4) 時間； 1 ～ 6 時間

【 0 0 3 8 】

こうして得られた E V O H 溶液は通常 E V O H 1 0 0 重量部に対して沸点が 1 0 0 ℃ 以下のアルコールを 5 0 重量部以上含有する。アルコールの含有量は好適には 7 0 重量部以上であり、より好適には 8 0 重量部以上である。またアルコールの含有量は好適には 1 0 0 0 重量部以下であり、より好適には 5 0 0 重量部以下である。アルコールの含有量をこの範囲とすることで、E V O H 溶液の流動性が確保されるとともに、効率のよい樹脂製造が可能である。アルコールは好適にはメタノールである。

なお、上記ケン化後の E V O H 溶液はアルコール溶液のみならず、必要に応じて水などの他の溶媒を添加した混合溶媒の溶液であっても構わない。水を加える方法は前記の先行技術に記載された方法などを挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

本発明の工程 1 は、例えば上記のようにして得られた、E V O H 1 0 0 重量部に対し、沸点が 1 0 0 ℃ 以下のアルコールを 5 0 重量部以上含有する E V O H 溶

液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、EVOH100重量部に対し、前記アルコールを0～10重量部、水を10～1000重量部含有するEVOH含水組成物を前記装置から導出する工程である。

【0040】

上記装置は特に限定されるものではなく、容器の中で水と接触させてもよいし、押出機のような混練装置の中で水と接触させてもよい。大量に処理するためには、容器の中で水と接触させることが好ましく、特に水蒸気と接触させることが好ましい。

【0041】

すなわち、本発明における工程1の好適な実施態様は、EVOH100重量部に対し、沸点が100℃以下のアルコールを50重量部以上含有するEVOH溶液を容器に導入し、前記容器内で水蒸気と接触させて前記アルコールを水蒸気とともに導出し、EVOH100重量部に対し、前記アルコールを0～10重量部、水を10～500重量部含有するEVOH含水組成物を前記容器から導出する工程である。

【0042】

容器に導入したEVOH溶液を容器内で水蒸気と接触させる方法は特に限定されず、連続式、回分式のいずれの方法によってもよい。また、容器の形態についても特に限定されるものではないが、連続式の場合には塔型容器が、回分式の場合には槽型容器がそれぞれ好適である。生産効率を考えれば工業的には連続式の方が好ましい。塔型容器としては、多孔板塔、泡鐘塔などの棚段塔、リング型充填物などの入った充填塔を例示することができる。

【0043】

容器に導入されたEVOH溶液と水蒸気とは、アルコール除去効率の観点から向流で接触させることが好ましい。例えば、塔型容器において、EVOH溶液を塔上部から導入し、水蒸気を塔下部から導入して前記溶液と向流接触させ、EVOH含水組成物を塔下部から導出し、アルコールを水蒸気とともに塔上部から導出する方法などを好適な実施態様として挙げることができる。塔上部から導出さ

れたアルコール蒸気と水蒸気は凝縮器で凝縮し、アルコール水溶液として回収し、必要に応じ精製して再使用することができる。

【 0 0 4 4 】

水蒸気の導入量は、少なすぎるとアルコールの除去効率が悪く、逆に多すぎるとコスト面で不利となるので、EVOH溶液の導入量に対して重量比で表示して0.3～30倍であることが好ましく、より好適には0.5～10倍、さらに好適には0.7～5倍である。EVOH溶液と接触させる水蒸気は、水蒸気100重量部に対して10重量部以下のアルコールを含んでいても構わないが、効率よくアルコールを除去するためには、水蒸気中にアルコールを含まないことが好ましい。

【 0 0 4 5 】

容器内の温度は100～150℃であることが好ましい。容器内の温度が100℃未満の場合には、EVOH含水組成物の流動性が不十分となり、容器内でゲル化したり、閉塞を起こしたりするおそれがある。より好適には110℃以上であり、さらに好適には120℃以上である。一方、容器内の温度が150℃を超える場合には、EVOHが劣化する場合がある。より好適には140℃以下である。

【 0 0 4 6 】

また、容器内の圧力は、あまり低いとアルコールの除去効率が悪く、また、あまり高いと容器内のEVOH溶液の温度が上昇してEVOHの熱劣化が生じやすくなるため、好ましくは1～6 kg/cm²、より好ましくは1.5～5 kg/cm²、さらにより好ましくは2～4 kg/cm²である。

【 0 0 4 7 】

この場合において、EVOH溶液は容器内で水蒸気と直接接触し、アルコールの含有量が徐々に減少するが、その間EVOHは膨潤したペースト状であり、流動性を保ったままゲル化することなく容器から導出することが可能である。

【 0 0 4 8 】

EVOHは、常圧下、例えば60～70℃程度の温度のメタノール／水混合溶媒に溶解するが、溶媒が水のみの場合には常圧下では溶解しない。ところが、例

例えば 1 0 0 ℃ 以上の温度の加圧水蒸気の存在下においては、E V O H が実質的に水だけを含んだ状態であっても、流動性を保つことができることが見出された。その結果、例えば塔型の容器などを用いて連続的に処理することも容易となった。

【 0 0 4 9 】

装置から導出される E V O H 含水組成物は、E V O H 1 0 0 重量部に対し、前記アルコールを 0 ～ 1 0 重量部、水を 1 0 ～ 1 0 0 0 重量部含有するものであり、流動状態で当該容器から導出される。E V O H 含水組成物中のアルコールの含有量は、好適には 0 ～ 5 重量部、より好適には 0 ～ 1 重量部、さらに好適には 0 ～ 0 . 1 重量部である。アルコールの含有量が少ないことにより、析出などの後工程でメタノールの揮散を防止することができ、作業環境および周辺環境の保全が可能となる。またケン化触媒残渣などの洗浄時に、洗浄液の温度を上昇させてもペレットが相互に膠着しにくくなるので、洗浄温度を上げることができ、結果として洗浄速度を上げることも可能となる。

【 0 0 5 0 】

また、E V O H 含水組成物中の水の含有量は 1 0 ～ 1 0 0 0 重量部である。水の含有量が 1 0 重量部未満では、容器内での流動性が不足する。好適には 3 0 重量部以上であり、さらに好適には 5 0 重量部以上である。一方、水の含有量が 1 0 0 0 重量部を超えると、ストランド状に析出させる場合に安定に析出することが困難になり、また、熔融状態で切断する場合にも切断後のペレットが相互に融着したり形状が不均質になったりする問題が生じる。好適には 5 0 0 重量部以下であり、さらに好適には 2 0 0 重量部以下である。

【 0 0 5 1 】

こうして得られた E V O H 含水組成物は、通常、金属換算で 0 . 1 ～ 5 重量% のアルカリ金属塩の他、副生塩類、その他不純物などを含有する。

【 0 0 5 2 】

本発明は、前記工程 1 で得られた E V O H 含水組成物を押出機に供給し、熔融混練した後押出機から吐出する工程（工程 2）を有する E V O H 樹脂の製造方法に関する。ここで、工程 1 で装置から導出された E V O H 含水組成物を工程 2 の

押出機に供給する方法は特に限定されるものではない。工程 1 で装置から導出された EVOH 含水組成物を切断してペレット状にしてから工程 2 の押出機に供給してもよいし、切断せずに熔融状態のまま供給することも可能である。

【 0 0 5 3 】

まず、工程 1 で装置から導出された EVOH 含水組成物を切断してペレット状にしてから工程 2 の押出機に供給する実施態様について説明する。工程 1 の装置から導出された EVOH 含水組成物を切断して、ペレットを製造することができる。切断する方法は特に限定されず、例えば、熔融状態の EVOH 含水組成物を凝固液中にストランド状に押出して凝固させてから切断する方法や、熔融状態で直接切断する方法などを挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

ストランド状に押出して凝固させてから切断する場合、容器から導出された EVOH 含水組成物は、ノズルから凝固液中に押出して、所望の径のストランドとする。このとき EVOH 含水組成物の含水率が高すぎると、EVOH 含水組成物から水分が分離し、かかる分離水がノズルから排出されるために、連続したストランドを得ることが困難になることがある。従って、EVOH 中の水分をあらかじめニーダなどで減少させた後にノズルから押出し、ストランド状に凝固させるのが好ましい。ここで、ニーダとは、液の排出口を設けたシリンダーとそれに装着するスクリュウから構成されたものをいう。

【 0 0 5 5 】

上記凝固液には、水が用いられるが、少量のアルコールが含まれていても構わない。EVOH のメタノール溶液またはメタノール／水混合溶液を凝固液中に押出していた従来の方法では、吐出したストランドが析出する前に凝固浴中で浮き上がるのを防止するために、凝固液にメタノールを配合して凝固液の比重を小さくする必要があったが、本発明では凝固速度が速いためアルコールを含まない水を凝固浴に用いることができ、作業環境および周辺環境の保全の点で優れている。

【 0 0 5 6 】

凝固液の温度は 0 ～ 5 0 ℃であることが好ましく、押出す際の熔融状態の E V

OH含水組成物の温度は100～150℃であることが好ましい。この温度差によって、EVOH含水組成物を短時間で凝固させることができる。凝固液の温度は好適には0～30℃である。また、熔融状態のEVOH含水組成物の温度は、好適には110～140℃である。凝固したストランドは、カッターで切断してペレットにする。カッターとしてはストランドカッターが好適に用いられる。

【0057】

また、上記EVOH含水組成物を熔融状態で直接切断する場合、容器から導出されたEVOH含水組成物を切断する方法としては、ホットカット方式または水中カット方式が好適なものとして例示される。ペレットの取扱いの容易性の観点から、ノズルの口径は2～5mmφ（φは直径。以下同じ）が好適である。ホットカット方式で使用するホットカッターの一例を図1に示す。1はEVOH含水組成物の供給口、2はダイ、3は回転刃、4は回転軸、5はカッター箱、6は冷却水供給口、7は冷却水、8は水膜、9はペレット排出口、10は冷却水およびペレットである。

【0058】

EVOH含水組成物中の水分が多いと、EVOH含水組成物から水分が分離し、かかる分離水がノズルから排出されるために、安定したカットが困難になることがある。従って、ストランドを切断する場合と同様、EVOH中の水分をあらかじめニーダなどで減少させた後に、ノズルから吐出して切断することが好ましい。

【0059】

こうして得られたペレットは、通常ケン化触媒残渣であるアルカリ金属塩を含んでおり、その含有量が多量である場合は、着色などの品質問題が生じるため、洗浄除去することが好ましい。洗浄方法は特に限定されないが、水または酢酸などの酸の水溶液中に浸漬して洗浄する方法が例示される。

【0060】

洗浄温度は、通常0～95℃の範囲が採用される。洗浄効率向上の観点からは洗浄温度は高い方が好ましいが、あまり温度が高すぎるとペレット同士の融着が発生するため好ましくない。洗浄温度の下限値は好適には20℃以上、より好適

には 3 0℃以上、最適には 4 0℃以上である。従来の方法では、洗浄温度はおおよそ 2 5～3 0℃であり、それより洗浄温度を高くすることができることも本発明の特徴のひとつである。また、洗浄温度の上限値は好適には 8 0℃以下、より好適には 7 0℃以下である。洗浄により、ペレット中のアルカリ金属塩の含有量を金属換算で 0. 0 5 重量%以下とすることが好ましく、0. 0 3 重量%以下とすることがより好ましい。

【 0 0 6 1 】

なお、ここで洗浄を行わずに、別途工程 2 において押出機中で洗浄操作を行うことも可能である。また、ここで洗浄を行った上で、さらに別途工程 2 において押出機中で洗浄操作を行うことも可能である。工程 2 において洗浄操作を行う方法については後記する。

【 0 0 6 2 】

ペレットには、熱安定性などの品質を向上させるために、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を添加することが好ましい。かかる成分の添加方法に特に制限はなく、公知の方法が採用できる。例えば、前記添加剤を含む水溶液にペレットを浸漬させて、これらを吸着させる方法が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

カルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、クエン酸、酢酸、乳酸などが例示される。これらの中でも、コスト、入手の容易さなどの面から、酢酸が好ましい。本発明の乾燥後の E V O H 樹脂ペレット中のカルボン酸の含有量は、あまり少ないと熔融成形時に着色が発生することがあり、また、あまり多いと層間接着性が不十分となることがあるので、1 0～5 0 0 0 p p m が好ましい。カルボン酸の含有量の下限は好適には 3 0 p p m 以上であり、より好適には 5 0 p p m 以上である。また、カルボン酸の含有量の上限は好適には 1 0 0 0 p p m 以下であり、より好適には 5 0 0 p p m 以下である。

【 0 0 6 4 】

ホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的には、ホウ酸

類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸（以下、単にホウ酸と記す。）が好ましい。本発明の乾燥後のEVOH樹脂ペレット中のホウ素化合物の含有量は、あまり少ないと熱安定性の改善効果が少なく、また、あまり多いとゲル化して成形性不良となることがあるので、ホウ素換算で10～2000ppmが好ましく、50～1000ppmがより好ましい。

【0065】

リン酸化合物としては、リン酸、亜リン酸などの各種の酸やその塩などが例示される。リン酸塩としては第一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよく、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。本発明の乾燥後のEVOH樹脂ペレット中のリン酸化合物の含有量はリン酸根換算で1～1000ppmであることが好ましい。このような範囲で添加することにより、成形物の着色およびゲル・ブツの発生を抑制することが可能である。リン酸化合物の含有量が1ppm未満の場合は、熔融成形時の着色が激しくなるおそれがある。また、1000ppmを超える場合は成形物のゲル・ブツが発生しやすくなるおそれがある。

【0066】

アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、リン酸塩、金属錯体などが挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩などが挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウムが好適である。本発明の乾燥後のEVOH樹脂ペレット中のアルカリ金属塩の含有量は、アルカリ金属元素換算で5～5000ppmが好ましい。より好ましくは20～1000ppm、

さらにより好ましくは30～750ppmである。

【0067】

アルカリ土類金属塩としては、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩などが挙げられ、特にマグネシウム塩とカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩のアニオン種は特に限定されるものではないが、酢酸塩やリン酸塩が好適である。本発明の乾燥後のEVOH樹脂ペレット中のアルカリ土類金属の含有量は金属換算で10～1000ppmが好適であり、より好適には20～500ppmである。アルカリ土類金属の含有量が10ppm未満の場合はロングラン性の改善効果が不十分となるおそれがある。また、1000ppmを超えると樹脂溶融時の着色が激しくなるおそれがある。

【0068】

なお、ここで前記添加剤を添加する操作を行わずに、別途工程2において押出機中で添加することも可能である。また、ここで特定の成分の添加操作を行った上で、さらに別途工程2において別の成分を押出機中で添加することも可能である。工程2において添加する方法については後記する。

【0069】

前記のEVOH含水組成物ペレットを洗浄する方法、およびEVOH含水組成物ペレットに前記添加剤を添加する方法については特に限定されるものではなく、回分式処理容器または連続式処理容器のいずれも使用可能である。中でも、塔式容器内で連続的にペレットを供給して処理する方法が、生産性の観点から好適である。なお、このとき洗浄操作と添加剤の添加操作を同じ処理塔で行ってもよいし、別の処理塔で行ってもよい。

【0070】

こうして、必要に応じて洗浄操作および／または添加剤の添加操作を経て、得られたEVOH含水組成物ペレットは工程2の押出機に投入される。

【0071】

また、上記のように切断されることなく、工程1で装置から導出されたEVOH含水組成物を溶融状態のままで工程2の押出機に供給することも可能である。この場合には、上記の洗浄操作および成分の添加操作を工程2で行うことが好適

である。さらに、EVOHのペーストが不定形な形状で凝固したクラム状析出物などを工程2の押出機に供給することも可能である。

【0072】

本発明の工程2は、工程1を経て得られたEVOH含水組成物を押出機に供給し、溶融混練した後、該組成物を押出機から吐出する工程である。以下、工程2について説明する。

【0073】

工程2の押出機内に投入される前のEVOH含水組成物の含水率は、10重量%以上であることが好ましく、30重量%以上であることがより好ましく、50重量%以上であることがさらにより好ましい。また、工程2の押出機内に投入される前のEVOHの含水率は、1000重量%以下であることが好ましく、500重量%以下であることがより好ましく、200重量%以下であることがさらにより好ましい。押出機内に投入される前のEVOH含水組成物の含水率がかかる範囲にあることで、押出機内において、乾燥状態のEVOHの融点よりも低い温度で溶融状態のEVOHを得ることが可能となり、押出機内におけるEVOHの熱劣化を抑制し、かつ押出安定性を良好にすることができる。

【0074】

押出機内に投入される前のEVOH含水組成物の含水率が10重量%未満の場合は、押出機内におけるEVOHの熱劣化の抑制効果が不十分となるおそれがある。また、含水率が1000重量%を超える場合は、EVOHから水分が分離し、それによってフィード量が不安定になり、結果的に押出安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0075】

工程2の押出機内における樹脂温度は、70～170℃であることが好ましい。樹脂温度が70℃未満の場合は、EVOH含水組成物が完全に溶融しないおそれがある。また、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加する場合には、その分散性の改善効果が不十分となるおそれがある。好適には80℃以上であり、より好適には90℃以上である。また、樹脂温度が170℃を超える場合

は、EVOHが熱劣化を受けやすくなる。さらに、前記添加剤を水溶液として添加する場合は、樹脂温度が170℃を超えると水分の蒸発が激しくなるため、好適な水溶液濃度でEVOH含水組成物と前記水溶液を混合することが困難となるおそれがある。好適には150℃以下であり、より好適には130℃以下である。かかる樹脂温度の調整方法は特に限定されないが、押出機内シリンダの温度を好適に設定する方法が特に好ましい。ここで、樹脂温度とは、押出機シリンダーに設置した温度センサーにより検出した温度を表わし、検出個所は押出機先端部吐出口付近である。

【0076】

工程2において、EVOHの製造時に含まれるケン化触媒残渣を押出機中で洗浄し除去することもできる。具体的には、EVOH含水組成物を押出機に供給し、押出機の少なくとも1箇所から洗浄液を注入し、樹脂を洗浄し、注入部よりも下流の少なくとも1箇所から洗浄液を排出することができる。この方法は、効率よく、かつ省スペースで洗浄できる点から好ましい。この場合、押出機に供給するEVOHに含まれるケン化触媒残渣は、アルカリ金属塩であることが好ましい。

【0077】

工程2の押出機に供給するEVOH含水組成物に含まれるアルカリ金属塩の含有量は、金属換算で0.1～5重量%の範囲であることが好ましい。より好適には、0.2重量%以上であり、さらに好適には0.5重量%以上である。またより好適には4重量%以下であり、さらに好適には3重量%以下である。0.1重量%未満では、従来の洗浄方法でも十分に省スペースで製造可能であり、本発明の製造方法を採用する実効に乏しい。一方、5重量%を超える場合は、十分に洗浄を行うためにL/Dの大きい押出機が必要となり、コストアップになるために好ましくない。

【0078】

また、この場合において洗浄後のEVOH樹脂に含まれるアルカリ金属塩は、金属換算で0.05重量%以下であることが好ましい。より好適には0.04重量%以下であり、さらに好適には0.03重量%以下である。0.05重量%を

超える場合には、EVOHの熱安定性が悪化し、好ましくない。

【 0 0 7 9 】

使用される洗浄液は、ケン化触媒残渣を除去できるものであれば特に限定されるものではないが、25℃におけるpKaが3.5以上の酸の水溶液であることが好ましい。25℃におけるpKaが3.5未満の酸の水溶液を用いた場合には、EVOHの耐着色性や層間接着性が不満足になるおそれがある。かかるpKaが3.5以上の酸としては、カルボン酸が好ましく、コストなどの面から特に酢酸が好ましい。酢酸水溶液を用いた場合の酢酸濃度は、好適には0.01～10g／リットルであり、より好適には0.1～2g／リットルである。洗浄液の注入量は樹脂投入重量1kgあたり0.1～100リットルが好ましい。

【 0 0 8 0 】

洗浄液の注入方法は、押出機に洗浄液を注入できる方法であれば特に限定されるものではないが、プランジャーポンプなどを用いて圧入する方法などが挙げられる。洗浄液の排出方法は、注入部よりも下流に配置された排出部を用いて押出機から液体を排出できる方法であれば特に限定されるものではないが、脱水スリットまたは脱水孔が好適なものとして挙げられる。なお、複数の注入部、または複数の排出部を配置しても構わない。

【 0 0 8 1 】

また、本発明においては、工程2の押出機中で上記洗浄を行った後で、または上記洗浄を行わずに、押出機内で含水状態のEVOHから脱水または脱気することが好ましい。具体的には、押出機の少なくとも1箇所から水および／または水蒸気を排出することが好ましい。ここで排出する方法としては特に限定されるものではないが、押出機のシリンダーに配置された脱水スリット、脱水孔またはベント口から排出する方法が挙げられる。脱水スリットとしては、ウェッジワイヤー式脱水スリットやスクリーンメッシュ式脱水スリットが好適なものとして挙げられる。また、ベント口としては減圧下に水蒸気を除去する真空ベントや、常圧下に水蒸気を除去するオープンベントが挙げられる。

【 0 0 8 2 】

これらの内、脱水スリットまたは脱水孔が好適なものとして挙げられる。これ

らは、水および水蒸気のいずれであっても排出可能であることから、含水率が高い樹脂から効率的に水分を除去することが可能であり、この点で、一般に水蒸気しか排出することができないベント口よりも有効な場合が多い。また、ベント口を用いて水分を排出する際には、ベント口に樹脂が付着しやすく、かかる付着樹脂が劣化して押出機内に混入する場合もあるので、この点からも脱水スリットまたは脱水孔が好適である。さらに、脱水孔を用いる場合には、その孔から熔融樹脂がはみ出る場合があり、その点からは脱水スリットを用いることが好適である。

【 0 0 8 3 】

なお、上記脱水手段は、単独で用いてもよいし、同一種類のものを複数用いてもよいし、または異なる種類のものを組み合わせて用いてもよい。例えば、含水率の多い樹脂から脱水スリットを用いて水分をある程度除去してから、その下流側でベント口からさらに水分を除去することも可能である。

【 0 0 8 4 】

上記した脱水操作は、押出機内および押出後の E V O H 樹脂の含水率を調整するために行われるものである。前記の E V O H 樹脂の含水率が必要以上に低くなることを防止するために、上記した脱水操作に加えて、または上記した脱水操作を行わずに、押出機に水を供給することが好ましい。押出機に水を供給する方法としては特に制限はないが、プランジャーポンプなどを用いて圧入する方法などが挙げられる。

【 0 0 8 5 】

工程 2 の押出機吐出直後の E V O H 樹脂の含水率は 5 ～ 4 0 重量%であることが好ましく、5 ～ 3 5 重量%であることが特に好ましい。押出機吐出直後の E V O H 樹脂の含水率が 4 0 重量%を超える場合は、E V O H から水が分離し、その結果、押出機吐出後のストランドが発泡するおそれがある。また、押出機吐出直後の E V O H 樹脂の含水率が 5 重量%未満の場合は、前記押出機内における E V O H の加熱による劣化の抑制効果が不十分となり、その結果、得られる E V O H 樹脂の耐着色性が不満足なものとなるおそれがある。

【 0 0 8 6 】

押出機内でEVOH樹脂を必要に応じ洗浄し、含水率を調整した後、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加剤を下記に示した好適な範囲で添加することにより、EVOH樹脂の各種性能を改善することが可能である。前記添加剤はそれぞれ単独で添加することも可能であるが、実施態様に応じて複数を同時に添加してもよい。これらの成分のそれぞれの添加効果、および好適な添加量は、既に工程1で得られたEVOH含水組成物ペレットを処理するところの記載で述べた通りである。

【0087】

前記添加剤をEVOH樹脂に含有させるにあたり、押出機内で前記添加剤を添加することにより、非常に均一な状態で混練することができる。かかる構成を採用することにより、溶融成形時の押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さく、押出安定性、耐着色性およびロングラン性に優れ、ゲル・ブツの発生および樹脂のダイへの付着が少ないEVOH樹脂を得ることが可能となる。なお、本発明において、EVOH樹脂に押出機内で前記添加剤を添加するにあたり、前記添加剤の押出機への添加位置は、押出機内のEVOH樹脂が溶融した状態の位置であることが、本発明の効果を充分発揮する点で好ましい。特に、含水かつ溶融状態のEVOH樹脂に前記添加剤を添加することが好ましい。押出機は混練部を有していることが好ましく、特に前記添加物の添加位置が押出機の混練部であることが、添加剤が均質に配合されやすいことから好ましい。

【0088】

また、上記アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩以外の金属塩として、周期律表の第4周期の金属を含む塩を使用することも可能である。

【0089】

前記添加剤の添加形態は特に限定されない。押出機内に乾燥粉末として添加する方法、溶媒を含浸させたペースト状で添加する方法、液体に懸濁させた状態で添加する方法、溶媒に溶解させて溶液として添加する方法などが例示されるが、添加量の制御や、EVOH樹脂中に前記添加剤を均質に分散させる観点からは、前記添加剤を溶媒に溶解させて溶液として添加する方法が特に好適である。かか

る溶媒は特に限定されないが、前記添加剤の溶解性、コスト的なメリット、取り扱いの容易性、作業環境の安全性などの観点から水が好適である。また、添加方法としては、前記添加剤を1箇所または2箇所以上から押出機に添加することが好ましい。

【 0 0 9 0 】

EVOH樹脂に対して前記添加剤を溶液として添加する際には、EVOH樹脂の乾燥重量100重量部に対して、前記溶液の添加量の下限は1重量部以上であることが好ましく、3重量部以上であることがより好ましく、5重量部以上であることが特に好ましい。また、前記溶液の添加量の上限は、EVOHの乾燥重量100重量部に対して50重量部以下であることが好ましく、30重量部以下であることがより好ましく、20重量部以下であることが特に好ましい。前記溶液の添加量が1重量部未満の場合は、溶液の濃度を高くする必要があり、前記添加剤の添加における分散性の改善効果が低下するおそれがある。また、50重量部を超える場合はEVOHの含水率の制御が困難となり、押出機内でEVOHから水が分離するおそれがある。

【 0 0 9 1 】

EVOH樹脂ペレットを前記添加剤などの溶液に含浸させる従来の処理方法では、上記のようなEVOH樹脂のクラム状析出物などは良好な品質の製品を得ることが困難であったが、本発明により、かかる形態のEVOH樹脂に前記添加剤を均質に添加することが可能となり、安定した品質のEVOH樹脂を得ることが可能である。

【 0 0 9 2 】

工程2の押出機から吐出されたEVOH樹脂をペレット化する方法は特に限定されないが、前記樹脂組成物をダイスからストランド状に凝固浴中に押出し、適切な長さにカットする方法が例示される。ペレットの取り扱いの容易性の観点から、ダイスの口径は2～5mmφ（φは直径。以下同。）が好適であり、ストランドを1～5mm程度の長さでカットすることが好ましい。また、ホットカット方式または水中カット方式も好適な方法として例示される。

【 0 0 9 3 】

得られたペレットは、通常、乾燥工程に供される。乾燥後のEVOH樹脂ペレットの含水率は、好適には1.0重量%以下、より好適には0.5重量%である。乾燥方法は特に限定されないが、静置乾燥法、流動乾燥法などが好適なものとして挙げられ、幾つかの乾燥方法を組み合わせた多段階の乾燥工程を採用することも可能である。この中でも、初めに流動乾燥法で乾燥し、引き続いて静置乾燥法で乾燥する方法が好適である。

【0094】

EVOH樹脂ペレットを前記添加剤などを含有する処理液に浸漬する従来の処理方法の場合、処理後のEVOH樹脂ペレットの含水率は通常40～70重量%程度であった。ところが、本発明の処理方法の場合は、押出機吐出直後のEVOH樹脂の含水率を任意に調節することが可能である。押出機吐出直後の含水率は好適には5～40重量%である。従って、従来の方法よりも含水率の小さいペレットを得ることが可能である。このようなペレットは、乾燥プロセスにおけるエネルギーの消費量を低減することができる観点から好適である。

【0095】

特に、含水率が40重量%を超えるペレットは、乾燥温度を100℃以上にした場合、ペレット同士の融着が発生するおそれがある。かかる観点からも、EVOHを押出機で熔融し前記押出機内で前記添加剤を添加する本発明の処理方法は好適である。

【0096】

上記の方法で得られたEVOH樹脂ペレットに、重合度、エチレン含有量およびケン化度の異なるEVOHをブレンドし熔融成形することも可能である。また、該ペレットに他の各種可塑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維などの補強剤などを適量添加することも可能である。本発明のEVOH樹脂ペレットは押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さく、押出安定性に優れているため、実施態様によっては滑剤の使用量を大幅に低減すること、さらには使用量をゼロとすることが可能な点で特に好適である。しかしながら、このことは成形の際の滑剤の使用を制限するものではない。

【 0 0 9 7 】

こうして得られた E V O H 樹脂ペレットは、溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維など、各種の成形体に成形される。包装各種用途に用いられる。

【 0 0 9 8 】

【実施例】

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、「%」、「部」とあるのは特に断わりのない限り重量基準である。

【 0 0 9 9 】

(1) 含水率の測定

試料とする E V O H 2 0 g をよく乾燥した秤量ビンに取り、熱風乾燥機で 1 2 0 ° C 、 2 4 時間乾燥し、乾燥前と乾燥後の E V O H の重量変化から、下記式 (1) を用いて E V O H の含水率を求めた。

$$\text{含水率 (重量\%)} = (\text{乾燥前重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥前重量} \times 1 0 0$$

(1)

【 0 1 0 0 】

(2) 添加した微量成分の定量

以下に示す方法に従って、定量を行った。

(2-a) カルボン酸の定量

試料とする乾燥ペレット 2 0 g をイオン交換水 1 0 0 m l に投入し、9 5 ° C で 6 時間加熱抽出した。得られた抽出液を、フェノールフタレインを指示薬として 1 / 5 0 規定の N a O H 水溶液で中和滴定し、カルボン酸含有量を得た。

(2-b) アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩の定量

試料とする乾燥ペレット 1 0 g を 0 . 0 1 規定の塩酸水溶液 5 0 m l に投入し、9 5 ° C で 6 時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析した。カラムは、(株)横河電機製の I C S - C 2 5 を使用し、溶離液は 5 . 0 m M の酒石酸と 1 . 0 m M の 2 , 6 - ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際してはそれぞれの金属塩化物水溶液で作成した検量

線を用いた。こうして乾燥ペレット中のアルカリ金属塩の量およびアルカリ土類金属塩の量を金属換算の値で得た。

(2-c) ホウ素化合物の定量

試料とする乾燥ペレットに Na_2CO_3 水溶液を加え、白金るつぼで 600°C で灰化させた。得られたサンプルに塩酸を加えて溶解し、ICP発光分光分析法によりホウ素化合物の含有量をホウ素換算の値で得た。

(2-d) リン酸化合物の定量

試料とする乾燥ペレット 1.0 g を 0.01 規定の塩酸水溶液 50 ml に投入し、 95°C で 6 時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオンの量を定量した。カラムは、(株)横河電機製の ICS-A23 を使用し、溶離液は 2.5 mM の炭酸ナトリウムと 1.0 mM の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたリン酸イオンの量から、リン酸化合物の含有量をリン酸根換算の値で得た。

【0101】

(3) メルトインデックス (MI)

ASTM-D1238に準じ、メルトインデクサーを使用し、温度 190°C 、荷重 2160 g の条件にて測定した。

【0102】

(4) 単層製膜試験 (押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅)

下記仕様の押出機を使用してEVOH樹脂の単層製膜を行い、EVOH樹脂ペレットの押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅を調べた。

押出機の仕様は以下の通りである。

押出機	GT-40-A (株) プラスチック工学研究所製
形式	単軸押出機 (ノンベントタイプ)
L/D	26
CR	3.5
口径	$40\text{ mm } \phi$
スクリュー	一条フルフライトタイプ、表面窒化鋼

回転数	4 0 r p m
駆動機	住友重機株式会社製直流式電動機 S C R - D C 2 1 8 B
	モーター容量 D C 7 . 5 K W (定格 4 5 A)
ヒーター	4 分割タイプ
ダイ幅	3 0 0 m m
ダイ内樹脂温度	2 4 0 ° C
引取り速度	1 0 m / m i n .

【 0 1 0 3 】

実施例 1

工程の概略を図 2 に示す。エチレン含有量 3 2 モル%、ケン化度 9 9 . 5 モル%の E V O H 1 0 0 重量部に対し、メタノール 1 0 0 重量部、水 5 0 重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で 2 重量部を含む E V O H 溶液を、E V O H 溶液供給用配管 2 1 から塔径 0 . 3 m、段数 1 0 段の棚段塔 1 1 の最上段に 5 2 k g / h r で連続的に供給し、水蒸気供給用配管 2 0 から該棚段塔の最下段に水蒸気を 8 6 k g / h r で吹き込んで E V O H 溶液と水蒸気を該棚段塔内で向流で接触させた。塔内の温度は 1 3 0 ° C、塔内の圧力は 3 k g / c m²であった。該棚段塔の塔頂部から気体排出用配管 2 2 を通してメタノール蒸気と水蒸気を留去し、これらは凝縮器 1 2 で凝縮してメタノール水溶液として回収した。また、該棚段塔の塔底部から含水組成物排出用配管 2 3 を通して E V O H 含水組成物を連続的に抜き出した。この E V O H 含水組成物は、E V O H 1 0 0 重量部に対し、メタノール 0 . 0 5 重量部、水 1 0 5 重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で 2 重量部を含むものであった。

【 0 1 0 4 】

次に、この E V O H 含水組成物を、液の排出口 2 8 を有する口径 5 0 m m、長さ 6 6 0 m m (L / D = 1 3 . 2) のニーダ 1 3 へ 4 1 k g / h r で供給した。この時のスクリュウの回転数は 1 0 0 r p m とした。吐出口から得られた E V O H 含水組成物は、E V O H 1 0 0 重量部に対し、メタノール 0 . 0 3 重量部、水 6 3 重量部 (含水率 3 9 %) および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で 1 . 2 重量部を含むものであり、温度は 1 1 8 ° C であった。続いて、この E V O H 含水組

成物を孔径 3 mm、6 個の孔を有するダイスから押出し、ダイスからの距離が 0.05 mm のところで、4 枚の刃を有するホットカッター 14 で切断し、ペレット (A) を得た。カッター刃の回転数は 1200 rpm であった。

【0105】

得られたペレット (A) を、ペレット供給用配管 24 から直径 0.8 m、高さ 4 m の塔型処理器 15 の塔頂部へ 33 kg/hr で供給した。溶液供給用配管 26 から該処理器の下部に 0.5 g/L の酢酸水溶液 (50℃) を 500 L/hr で仕込み、ペレットと酢酸水溶液を該処理器内で向流で接触させた。該処理器の上部から溶液排出用配管 25 を通して酢酸水溶液を排出し、かつ該処理器底部からペレット排出用配管 27 を通して洗浄されたペレット (B) を連続的に取り出した。このペレット (B) の含水率は 39%、酢酸ナトリウムはナトリウム換算で 0.002 重量% 残存していた。また、洗浄中にペレット同士が融着することはない。

【0106】

次に、ペレット (B) を二軸押出機 16 に投入した。吐出口の樹脂温度を 100℃ とし、吐出口側先端部の、図 3 に示した微量成分添加部 31 より、酢酸/ホウ酸/酢酸ナトリウム/酢酸マグネシウム/リン酸二水素カリウム水溶液からなる処理液を添加した。EVOH の単位時間当たりの投入量は 10.7 kg/hr (含有される水の重量を含む)、処理液の単位時間当たりの投入量は 0.65 L/hr であり、処理液の組成は酢酸を 4.3 g/L、ホウ酸を 15 g/L、酢酸ナトリウムを 4.6 g/L、酢酸マグネシウム・4 水和物を 3.0 g/L、リン酸二水素カリウムを 1.4 g/L 含有する水溶液であった。二軸押出機の仕様を以下に示す。

形式	二軸押出機
L/D	45.5
口径	30 mm φ
スクリー	同方向完全噛合型
回転数	300 rpm
シリンダー温度	100℃

・ダイス温度 1 0 5 °C

ダイスホール数 5 ホール (3 m m ϕ)

【 0 1 0 7 】

二軸押出機の詳細を図 3 に示す。該押出機は、原料供給部 2 9、脱液部 3 0、微量成分添加部 3 1 から構成され、脱液部にはウェッジワイヤー型の脱水スリット 3 3 を配した。また、スクリューはフルフライトスクリュー 3 4 と逆フライトスクリュー 3 5 を図のように組み合わせた。さらに、シリンダー端部には温度センサー 3 2 を配した。

【 0 1 0 8 】

該押出機で処理された溶融状態の E V O H 樹脂をホットカッター 1 7 で切断してペレット (C) を得た。ペレット (C) の含水率は 2 0 重量 % であった。得られたペレット (C) を流動乾燥機 1 8 を用いて 9 0 °C で 1 5 時間乾燥し、引き続き静置乾燥機 1 9 を用いて 1 0 5 °C で 1 5 時間乾燥した結果、含水率は 0 . 2 重量 % であった。乾燥後の E V O H 樹脂ペレット (D) 中の酢酸の含有量は 3 0 0 p p m、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で 2 7 0 p p m、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で 9 8 p p m、アルカリ金属塩の含有量はカリウム塩が金属換算で 4 0 p p m、ナトリウム塩が金属換算で 1 3 0 p p m であり、アルカリ土類金属塩の含有量はマグネシウム塩が金属換算で 3 5 p p m であった。また、M I は 1 . 5 g / 1 0 m i n であった。

【 0 1 0 9 】

乾燥ペレット (D) の単層製膜を行い、押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅を測定した。単層製膜の結果、押出時のモータートルクは 2 . 1 0 k g · c m、トルク変動幅は 4 5 k g · c m であった。

【 0 1 1 0 】

実施例 2

実施例 1 のペレット (A) を、直径 0 . 8 m、高さ 4 m の塔型処理器の頂部へ 3 3 k g / h r で供給した。該処理器の下部から酢酸 / 酢酸ナトリウム / 酢酸マグネシウム / リン酸二水素カリウム水溶液からなる処理液 (5 0 °C) を 5 0 0 L / h r で添加した。処理液の組成は酢酸を 1 . 7 g / L、酢酸ナトリウムを 0 .

67 g/L、酢酸マグネシウム・4水和物を1.84 g/L、リン酸二水素カリウムを0.77 g/L含有する水溶液であった。該処理器底部からは処理されたペレットを連続的に取り出した。このペレットの含水率は39%であった。

【0111】

次に、図3の微量成分添加部のスクリューをフルフライトスクリューに変更した以外は同じ構成の二軸押出機にこのペレットを投入した。吐出口の樹脂温度を100℃とし、EVOHの単位時間当たりの投入量は10.7 kg/hr（含有される水の重量を含む）、微量成分添加部からは何も添加しなかった。押出機吐出後のEVOH樹脂ペレットの含水率は、18重量%であった。得られたペレットを流動乾燥機を用いて90℃で15時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて105℃で15時間乾燥した結果、含水率は0.2重量%であった。乾燥後のEVOH樹脂ペレット中の酢酸の含有量は200 ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で90 ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウム塩が金属換算で35 ppm、ナトリウム塩が金属換算で120 ppmであり、アルカリ土類金属塩の含有量はマグネシウム塩が金属換算で60 ppmであった。また、MIは12 g/10 minであった。

【0112】

乾燥ペレットの単層製膜を行い、押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅を測定した。単層製膜の結果、押出時のモータートルクは185 kg·cm、トルク変動幅は30 kg·cmであった。

【0113】

実施例3

エチレン含有量35モル%、ケン化度99.5モル%のEVOH100重量部に対し、メタノール100重量部、水50重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1.5重量部を含むEVOH溶液を、塔径0.3 m、段数10段の棚段塔の最上段から52 kg/hrで連続的に供給し、最下段から水蒸気を86 kg/hrで吹き込んでEVOH溶液と水蒸気を向流で接触させた。塔内の温度は130℃、塔内の圧力は3 kg/cm²であった。塔頂よりメタノール蒸気と水蒸気を留去し、これらは凝縮器で凝縮して、メタノール水溶液として回収した。

塔底からはEVOH含水組成物を連続的に抜き出した。このEVOH含水組成物は、EVOH100重量部に対し、メタノール0.04重量部、水105重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1.5重量部を含むものであった。

【0114】

次に、このEVOH含水組成物を図4に示す二軸押出機に供給した。EVOHの単位時間当たりの投入量は50kg/hr（含有される水の重量を含む）であった。洗浄液添加部37より0.5g/L酢酸水溶液を600L/hrの割合で添加した。また、微量成分添加部39より、酢酸／ホウ酸／酢酸ナトリウム／酢酸マグネシウム／リン酸二水素カリウム水溶液からなる処理液を添加した。この処理液の単位時間当たりの投入量は2.4L/hrであり、処理液の組成は酢酸を5.0g/L、ホウ酸を15g/L、酢酸ナトリウムを4.6g/L、酢酸マグネシウム・4水和物を3.0g/L、リン酸二水素カリウムを1.4g/L含有する水溶液であった。二軸押出機の仕様を以下に示す。

形式	二軸押出機
L/D	45.5
口径	47mmφ
スクリー	同方向完全噛合型
回転数	450rpm
シリンダー温度	95℃
ダイス温度	120℃
ダイスホール数	5ホール（φ3mm）

【0115】

二軸押出機の詳細を図4に示す。該押出機は、原料供給部36、洗浄液添加部37、脱液部38、微量成分添加部39から構成され、脱液部にはウェッジワイヤー型の脱水スリット41を配した。また、スクリーはフルフライトスクリー42と逆フライトスクリー43を図のように組み合わせ、さらにシールリング44を取り付けた。シリンダー端部には温度センサー40を配した。

【0116】

該押出機で処理された溶融状態のEVOH樹脂をホットカッターで切断してペ

レット (C') を得た。押出機吐出後の EVOH 樹脂ペレットの含水率は 23 重量%であった。得られたペレットを流動乾燥機を用いて 90℃で 15 時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて 105℃で 15 時間乾燥した結果、含水率は 0.1 重量%であった。乾燥後の EVOH 樹脂ペレット (D') 中の酢酸の含有量は 320 ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で 270 ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で 100 ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウム塩が金属換算で 38 ppm、ナトリウム塩が金属換算で 170 ppm であり、アルカリ土類金属塩の含有量はマグネシウム塩が金属換算で 40 ppm であった。また、MI は 1.7 g / 10 min であった。

【 0 1 1 7 】

乾燥ペレット (D') の単層製膜を行い、押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅を測定した。単層製膜の結果、押出時のモータートルクは 205 kg · cm、トルク変動幅は 25 kg · cm であった。

【 0 1 1 8 】

比較例 1

エチレン含有量 32 モル%、ケン化度 99.5 モル%の EVOH 100 重量部に対し、メタノール 100 重量部、水 50 重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で 2 重量部を含む EVOH 溶液を、円形の開口部を有する金板から、10% のメタノール水溶液からなる凝固浴中に押出してストランド状に凝固させ、ストランドカッターで切断して直径約 3 mm、長さ約 5 mm のペレットを得た。凝固浴からはメタノールの蒸気が揮散し、周囲のメタノール濃度は 180 ppm であり、作業環境上好ましくなかった。

【 0 1 1 9 】

得られたペレットを、実施例 1 と同様に直径 0.8 m、高さ 4 m の塔型処理器の頂部へ 33 kg / hr (含有されるメタノール水溶液の重量を含む) で供給し、該処理器の下部から 0.5 g / L の酢酸水溶液 (50℃) を 500 L / hr で仕込み、かつ該処理器底部からは洗浄されたペレットを連続的に取り出した。この時、ペレット同士の融着に起因するペレットの取り出し不良が頻発し、連続運転が困難であった。得られたペレットの含水率は 55%、酢酸ナトリウムはナト

リウム換算で0.008重量%残存していた。

【0120】

こうして得られたEVOH樹脂ペレット（含水率55重量%）3.5kgを、酢酸0.4g/L、酢酸ナトリウム0.4g/L、酢酸マグネシウム0.3g/L、リン酸二水素カリウム0.1g/L、ホウ酸0.7g/Lを含有する水溶液6Lに25℃で6時間浸漬した。浸漬後脱液し、得られたEVOH樹脂ペレット（含水率55重量%）を流動乾燥機を用いて80℃で15時間、引き続いて静置乾燥機を用いて100℃で24時間乾燥を行い、乾燥ペレット（含水率0.3%）を得た。

【0121】

得られた乾燥後のEVOH樹脂ペレット中の酢酸の含有量は300ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で270ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で100ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウム塩が金属換算で40ppm、ナトリウム塩が金属換算で130ppmであり、アルカリ土類金属の含有量はマグネシウム塩が金属換算で36ppmであった。また、MIは1.5g/10minであった。

【0122】

乾燥ペレットの単層製膜を行い、押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅を測定した。単層製膜の結果、押出時のモータートルクは1000kg・cm以上、トルク変動幅は300kg・cm以上であり、安定に押出製膜をすることができなかった。

【0123】

【発明の効果】

本発明により、作業環境、周辺環境を悪化させることなく、効率的にアルコールを除去することができるEVOH樹脂の製造方法を提供できる。また、そのEVOH樹脂から得られる、安定生産可能で、洗浄速度が速いEVOH樹脂ペレットの製造方法を提供することもできる。

こうして得られたEVOH樹脂ペレットは、押出機への噛み込み性、押出安定性、熱安定性（ロングラン性）が良好である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明で使用するホットカッターの構成の例を示す図である。

【図 2】 実施例 1 の工程の該略図である。

【図 3】 実施例 1 で使用される二軸押出機の構成を示す図である。

【図 4】 実施例 3 で使用される二軸押出機の構成を示す図である。

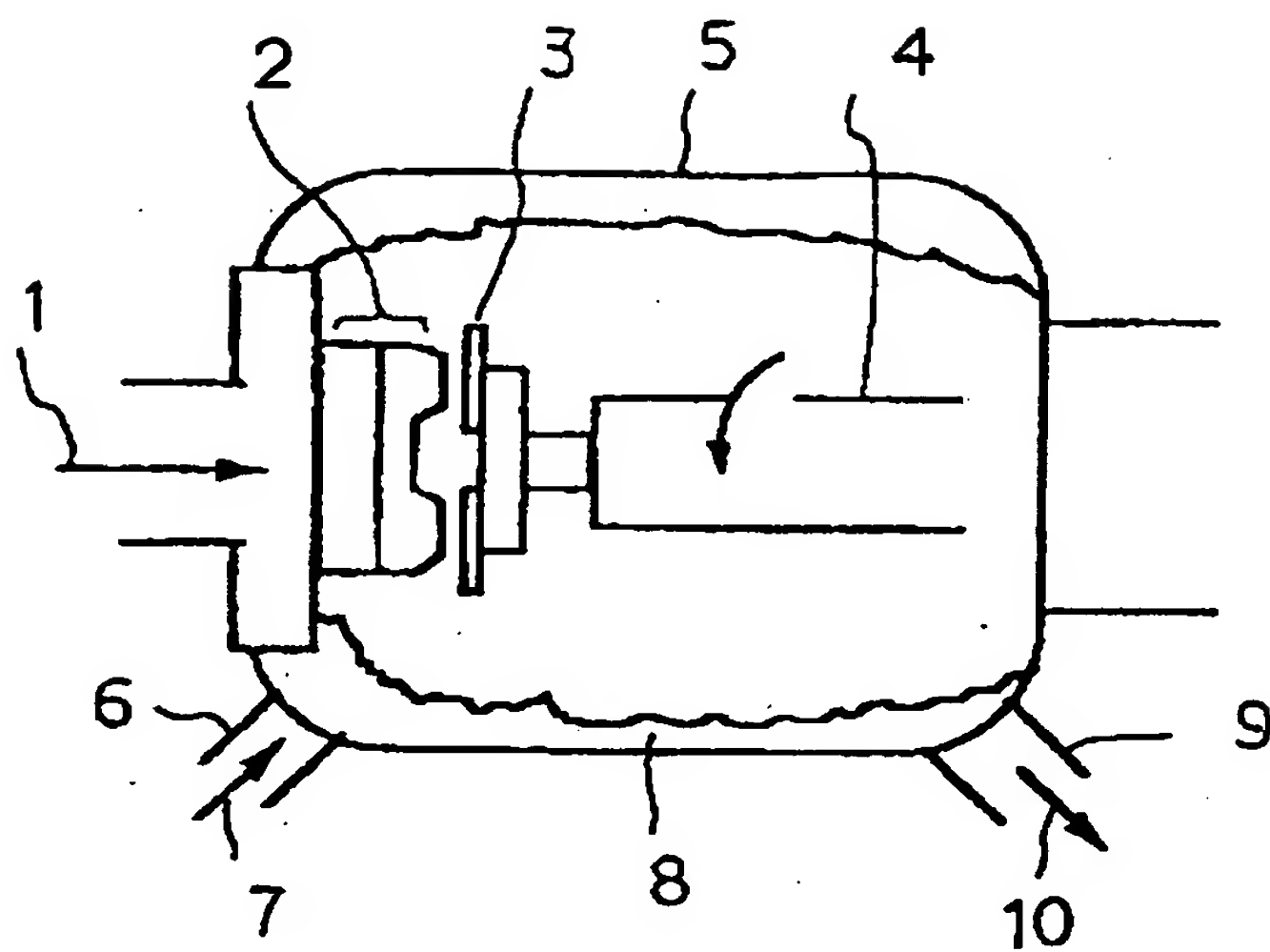
【符号の説明】

- 1 E V O H 含水組成物の供給口
- 2 ダイ
- 3 回転刃
- 4 回転軸
- 5 カッター箱
- 6 冷却水供給口
- 7 冷却水
- 8 水膜
- 9 ペレット排出口
- 1 0 冷却水およびペレット
- 1 1 棚段塔
- 1 2 凝縮器
- 1 3 ニーダ
- 1 4、1 7 ホットカッター
- 1 5 塔型処理器
- 1 6 二軸押出機
- 1 8 流動乾燥機
- 1 9 静置乾燥機
- 2 0 水蒸気供給用配管
- 2 1 E V O H 溶液供給用配管
- 2 2 気体排出用配管
- 2 3 含水組成物排出用配管
- 2 4 ペレット供給用配管

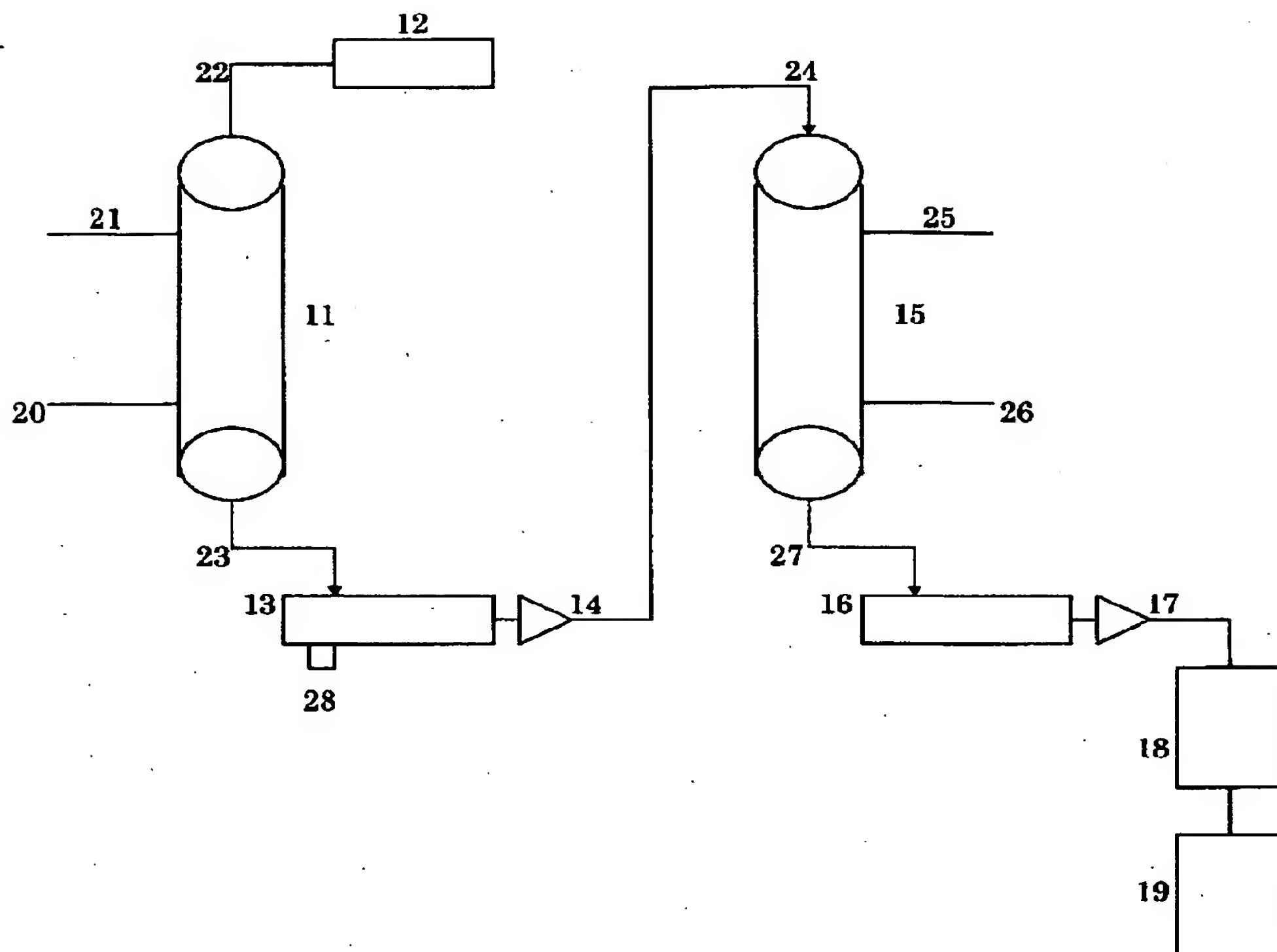
- 2 5 溶液排出用配管
- 2 6 溶液供給用配管
- 2 7 ペレット排出用配管
- 2 8 ニーダの液排出口
- 2 9 原料供給部
- 3 0 脱液部
- 3 1 微量成分添加部
- 3 2 温度センサー
- 3 3 脱水スリット
- 3 4 フルフライトスクリュー
- 3 5 逆フライトスクリュー
- 3 6 原料供給部
- 3 7 洗浄液添加部
- 3 8 脱液部
- 3 9 微量成分添加部
- 4 0 温度センサー
- 4 1 脱水スリット
- 4 2 フルフライトスクリュー
- 4 3 逆フライトスクリュー
- 4 4 シールリング

【書類名】 図面

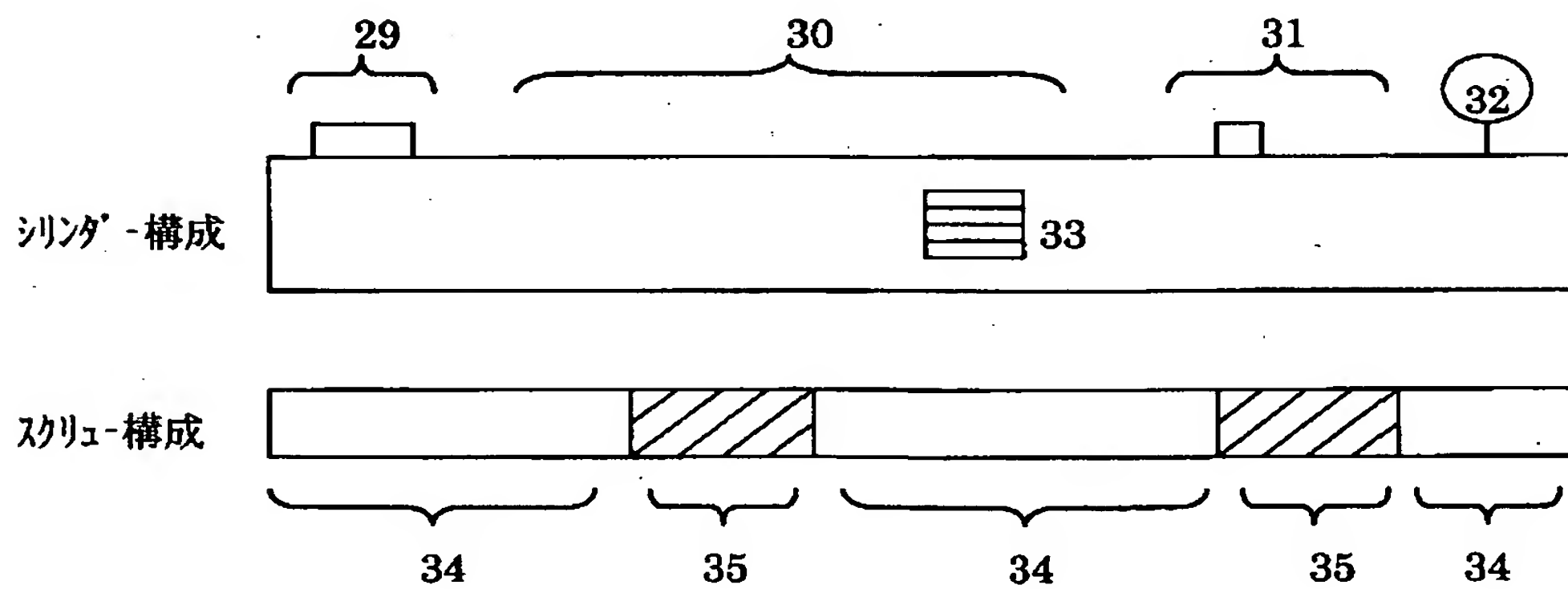
【図 1】



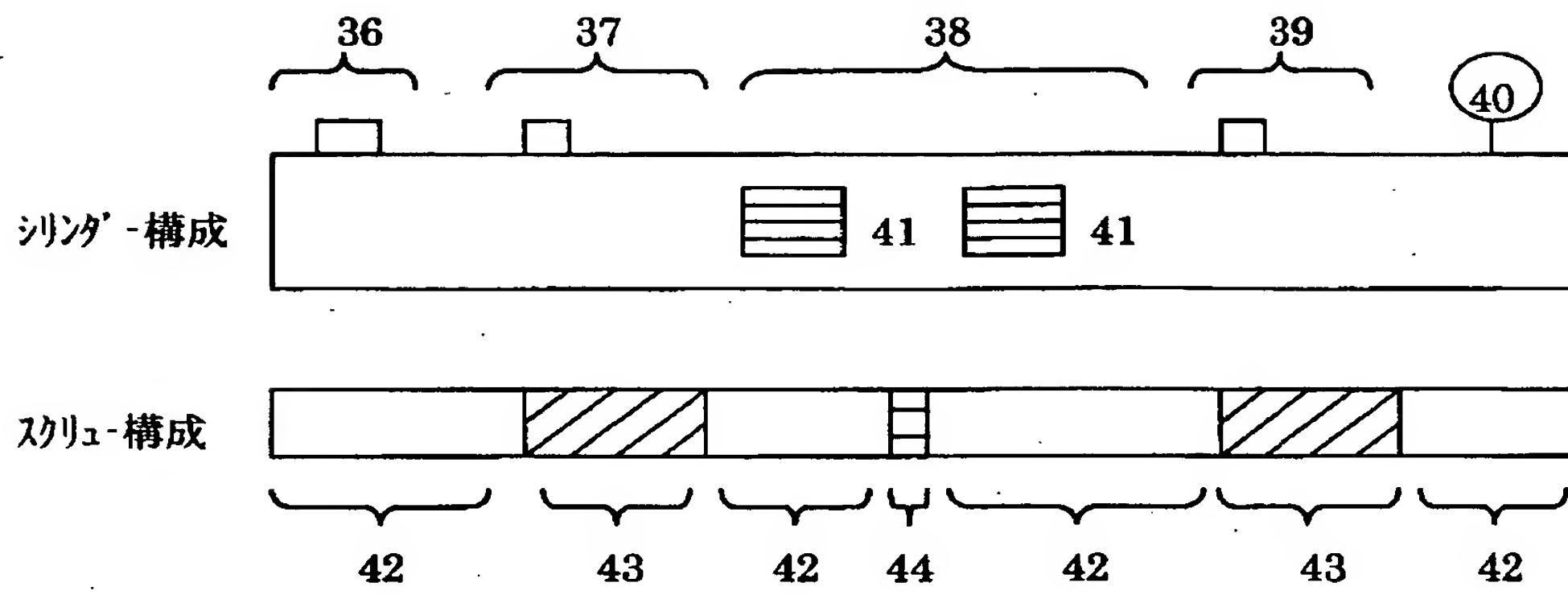
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 作業環境、周辺環境を悪化させることなく、効率的にアルコールを除去することができるエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法を提供すること。また、そのエチレンービニルアルコール共重合体樹脂から得られる、安定生産可能で、洗浄速度が速く、押出機への噛み込み性、押出安定性、熱安定性（ロングラン性）が良好なエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレットの製造方法を提供すること。

【解決手段】 エチレンービニルアルコール共重合体 1 0 0 重量部に対し、沸点が 1 0 0 ℃以下のアルコールを 5 0 重量部以上含有するエチレンービニルアルコール共重合体溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、エチレンービニルアルコール共重合体 1 0 0 重量部に対し、前記アルコールを 0 ～ 1 0 重量部、水を 1 0 ～ 1 0 0 0 重量部含有するエチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を前記装置から導出する工程（工程 1）；および

前記エチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を押出機に供給し、熔融混練した後、前記共重合体を押出機から吐出する工程（工程 2）；
を有することを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

また、上記方法によって得られたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂を、工程 2 の前記押出機から吐出した後に切断するエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレットの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名 株式会社クラレ